

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-267192

(43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.Cl.	B41M 5/26
	G11B 7/24

(21)Application number : 03-103253

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.1991

(72)Inventor : KAGEYAMA YOSHIYUKI
IDE YUKIO
HARIGAI MASATO
IWASAKI HIROKO

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an optical recording medium which improves a deletion ratio in the overwight mode in particular as a phase variation optical recording medium and demonstrates high recording sensitivity.

CONSTITUTION: A recording layer on a substrate contains at least, Ag, Sb and Te, and forms an amorphous phase uniformly during recording process, and becomes crystallized, splitting into an AgSbTe₂ phase and an X phase when deleted. This X phase can be crystallized or amorphous. The recommended X phase is such as having a light absorption factor of 102cm⁻¹ or higher and is allowed to contain a trace of other impurities such as oxygen (one atomic % or below).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267192

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	A	7215-5D 8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-103253	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月21日	(72) 発明者	影山 喜之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	井手 由紀雄 同所
		(72) 発明者	針谷 真人 同所
		(72) 発明者	岩崎 博子 同所
		(74) 代理人	井理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 相変化型光記録媒体として、特にオーバーライト時の消去比を向上させ、かつ、記録感度が優れた光記録媒体を提供すること。

【構成】 基板上の記録層が少なくともA g、S b、T eを含み、記録時には一様なアモルファス相を形成し、消去時にはA g S b T e：相とX相とに分相して結晶化するものである。このX相は結晶化してもアモルファス状態でもよい。X相としては光吸収係数が 10^2 cm^{-1} 以上のものが好ましく、他の不純物、例えば酸素等を微量（1原子%以下）含まれていてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層が形成されており、その記録層が少なくともAg、Sb、Teを含み、記録時に一様なアモルファス相を形成し、消去時にAgSbTe₂相が相分離して結晶化する事の特徴とする光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光情報記録媒体に関し、詳しくは、光ビームを照射することにより記録層材料に相変化を生じさせ、情報の記録、再生を行い、かつ、書換えが可能ないわゆる相変化型光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 電磁波、特にレーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質層間あるいは結晶-結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。特に光磁気メモリーでは困難な単一ビームによるオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系もより単純であることなどから最近その研究開発が活発になっている。その代表的な記録材料としては、USP 3,530,441に開示されているような、Ge-Te、Ge-Te-Sb-S、Ge-Te-S、Ge-Se-S、Ge-Se-Sb、Ge-As-S、In-Te、Se-Te、Se-Asなどのいわゆるカルコゲン系合金材料があげられる。又、安定性、高速結晶化などの向上を目的にGe-Te系にAu（特開昭61-219692）、Sn及びAu（特開昭61-270190）、Pd（特開昭62-19490）等を添加した材料の提案や、記録/消去の繰返し性能向上を目的にGe-Te-Se-Sbの組成比を特定した材料（特開昭62-73438）の提案などもなされている。しかしながら、そのいずれもが相変化型書換え可能光メモリー媒体として要求される諸特性のすべてを満足しうるものとはいえない。

【0003】 また、特開昭63-251290号公報には、結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を形成した光情報記録媒体（以降「光記録媒体」と略記することがある）が提案されている。ここでの“実質的に三元以上の多元化合物単相”とは、三元以上の化学量論組成をもった化合物（例えばIn₃SbTe₂など）を記録層中に90原子%以上含むものとされている。そして、このような記録層を用いることにより、高速記録、高速消去が可能となるとしている。だが、このものでは記録、消去に要するレーザーパワーは未だ充分ではなく、消去比も低い（消し残りが大きい）等の欠点を有している。

【0004】 更に、特開平1-277338号公報には（Sb、Te_{1-a}）_{1-r}M_r（ここで0.4 ≤ a < 0.7、Y ≤ 0.2であり、MはAg、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群から選ばれる少な

くとも1種である。）で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この系の基本はSb₂Te₃であり、Sb過剰にすることにより、高速消去、繰返し特性を向上させ、Mの添加により高速消去を促進させている。加えて、DC光による消去率も大きいとしている。しかし、この文献にはオーバーライト時の消去率は示されておらず（本発明者らの検討結果では消し残りが認められた）、記録感度も不十分である。

【0005】 同様に、特開昭60-177446号公報では記録層に（In_{1-r}Sb_r）_{1-r}M_r（0.55 ≤ X ≤ 0.80、0 ≤ Y ≤ 0.20であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、Se、Biである。）なる合金を用い、また、特開昭63-228433号公報では記録層にGeTe-Sb₂Te₃-Sb（過剰）なる合金を用いているが、いずれも感度、消去比等の特性を満足するものではない。これまでみてきたように、光記録媒体においては、特に記録感度、消去感度の向上、オーバーライト時の消し残りによる消去比低下の防止、並びに記録部、未記録部の長寿命化が解決すべき最重要課題となっている。中でも、レーザー光照射時間が100nsec以下という条件下で光記録媒体面でのレーザー書き込みパワーについては、現在までの報告例のいずれもが、15mW程度以上のパワーを必要としており、転送速度向上のためには大きな障壁となっている。それに加え、記録、消去の繰返し時に発生する熱により、記録層、耐熱保護層等が損傷を受け、特性劣化を招来することから、繰返し性能向上に対しても大きな障害となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような欠点、不都合を解消し、良質の相変化型光情報記録媒体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】 本発明は、基板上に記録層が形成されたものであって、記録層が少なくともAg、Sb、Teを含み、記録時に一様なアモルファス相を形成し、消去時にAgSbTe₂相が相分離して結晶化する事の特徴としている。本発明者らは、記録層材料として前記のような相変化を行うものを用いれば前記課題を達成しうることを確かめた。本発明はそれによりなされたものである。

【0007】 本発明をさらに詳細に説明すると、本発明に係る記録層は構成元素として少なくともAg、Sb、Teを含むものである。これらに加えてIn、Ge、Se、などを構成元素としてもよい。これらの元素は記録時には一様なアモルファス相を形成している。一方、消去時にはAgSbTe₂相とX相に分相して結晶化する。この場合AgSbTe₂相は結晶化するが、X相は結晶化してもアモルファス状態でもよい。X相は単相でもよいし、複数の相でもよい。X相としては、Ag、Sb、Te、Inなどの単元素からなるものや、In-Sb、Sb-Te、In-Sb-Te、Ag-In-Teなどの多元素からなるものがある。X

3

相としては光吸収係数が 10^3 cm^{-1} 以上のものが望ましい。また、記録層には他の不純物（例えば酸素など）が微量（1原子%以下）含まれていてもよい。この様な記録層はスパッタリング、蒸着などの薄膜製膜法によって基板上に製膜する。基板上に堆積した膜はアモルファス状態であることが多いが、これを熱処理して AgSbTe_2 相とX相に相分離させることにより初期化する。熱処理方法としてはレーザービームによる方法、ヒーターによる方法などがある。レーザービームによる場合、レーザービーム強度、基板（ディスク）回転数を制御することにより熱処理条件を任意に選択できるため好適である。

【0008】ところで、記録パワー（ P_w ）のレーザービームを照射した場合、記録層の AgSbTe_2 相とX相は溶融後急冷されて一様なアモルファス状態になる。つぎにこのアモルファス状態の記録部に消去パワー（ P_e ）のレーザービームを照射すると初期化の場合と同様に AgSbTe_2 相とX相に相分離して AgSbTe_2 の結晶化が起こる（消去）。この様に消去時に一様なアモルファス相からの相分離で AgSbTe_2 相ができ、これが結晶化することにより、ディスクの反射率が変化して、ここに記録、消去が行われると共に、著しく高い消去比が得られるようになる。

【0009】高い消去比が得られるメカニズムは必ずしも明確にはなっていないが、つぎのように考えることができる。 AgSbTe_2 は元々結晶化しやすい物質であるため、相分離によって AgSbTe_2 を得ることで高消去率が期待できる。逆に結晶化しやすいために記録時（アモルファス状態）での安定性に問題があった。ところが本発明の記録層では記録部の状態は AgSbTe_2 （アモルファス）とは異なった状態（例えば Ag-In-Te-Sb ）であるため、安定性を改善することができる。つまりこの系では記録、消去の過程が単純な結晶化過程ではなくて、結晶化スピードの速い AgSbTe_2 相の相分離過程になっているために、結晶化スピードが速く（つまり高い消去比が得られる）なおかつ記録状態が安定になっていると思われる。ここでの相分離の起こり易さはアモルファス状態の組成、従って相分離で生じるX相に依存する。前述のようにX相としてはいろいろな系を用いることができるが、高消去率の点で In-Sb 、 In-Sb-Te などが好適である。またX相は記録層の熱伝導率にも影響を与えるため、X相の組成を選択することによりオーバーライトモードでの C/N 、消去率を改善することができる。

【0010】本発明に係る記録層によれば、

- (1) 光吸収率が大きくなり、記録、消去感度が向上する。
- (2) 転移前後の光学的コントラストが大きくなり C/N が向上する。
- (3) オーバーライト時の消去比が飛躍的に向上する。

4

等も認められた。本発明の光情報記録媒体は、基本的には、かかる記録層が200~10000Å厚、好ましくは500~3000Å厚、更に好ましくは700~2000Å厚で基板上に形成されたものからなっている。本発明で用いられる基板は通常、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂であり、樹脂基板が成形性、コスト等の点で好適である。樹脂の代表例としてはポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂等があげられるが、加工性、光学特性等の点でポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。又、基板の形状としてはディスク状、カード状あるいはシート状であってもよい。

【0011】本発明の光情報記録媒体には、必要に応じて、耐熱保護層、表面保護層、反射層、放熱層、接着層等の補助層が設けられてもよい。耐熱性保護層の材料としては、 SiO 、 SiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 等の金属酸化物、 Si_3N_4 、 AlN 、 TiN 、 BN 、 ZrN などの窒化物、 ZnS 、 In_2S_3 、 TaS_4 等の硫化物、 SiC 、 TaC 、 B_4C 、 WC 、 TiC 、 ZrC などの炭化物やダイヤモンド状カーボンあるいはそれらの混合物があげられる。必要に応じては、不純物を含んでいてもよい。このような耐熱性保護層は各種気相成膜法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法等によって形成できる。

【0012】耐熱性保護層の膜厚としては200~5000Å、好適には500~3000Åとするのがよい。200Åより薄くなると耐熱性保護層としての機能を果たさなくなり、逆に5000Åより厚くなると、感度低下をきたしたり、界面剥離を生じやすくなる。又、必要に応じて保護層を多層化することもできる。反射層と放熱層を兼ねるものとして、 Al 、 Au などの薄膜（200~2000Å厚くらい）が用いられる。本発明における相変化材料は単層のみならず、多層膜あるいは超微粒子状の相変化物質を耐熱性マトリックス中に分散せしめたようなものであってもよい。記録層の製膜法としては、前記気相成膜法以外にゾルゲル法のような湿式プロセスも適用可能である。

【0013】気相成膜法の中では、膜の特性、成膜の容易さ等の点で高周波（ rf ）スパッタ法が好適な方法である。

rf スパッタ法の代表的な記録層作製条件としては、
ターゲット： $(\text{AgSbTe}_2)(\text{In}_{1.5}\text{Sb}_{3.5}\text{Te})$
スパッタ（反応）時圧力：0.5~20Pa
 rf パワー：20W~1KW
スパッタガス： $\text{Ar} + (\text{O}_2)$ ：膜中酸素量制御時
スパッタ時間：10秒~20分

等が挙げられるが、製膜法及び条件については何ら限定

されるものではない。記録、再生及び消去に用いる電磁波としては、レーザー光、電子線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等種々のものが採用可能であるが、ドライブに取り付ける際、小型でコンパクトな半導体レーザーのビームが最適である。

【0014】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。

実施例1、比較例1及び2

ピッチ約1.6 μ m、深さ約700Åの溝付きで、厚さ1.2mmの86mm ϕ のポリカーボネート基板上にrfスパッタリング法により下部(基板側)耐熱保護層、記録層、上部耐熱保護層、反射層を順次積層し、3種類の評価用光ディスクを作製した。各層に用いた材料と膜厚とを下記表1に示した。なお共通して、下部耐熱保護層としてはSi₃N₄(約2000Å厚)、上部耐熱保護層としてはSi₃N₄(約100*

*0Å厚)、反射層としてはAl(約500Å厚)とした。光ディスクの評価は830nmの半導体レーザー光をNA 0.5のレンズを通して記録層面で約1 μ m ϕ のスポット径にしぼり込み基板側から照射することにより行った。成膜後の記録膜は非晶質であったが、測定に際し最初に記録層面で4~10mWのDC光でディスク全面を十分に結晶化させ、それを初期(未記録)状態とした。ディスクの線速度は7m/secとした。記録の書き込み条件は、線速度7m/s、周波数4MHz一定とし、レーザーパワー(Pw)を7~14mWまで変化した。読み取りパワー(Pr)は1.0mWとした。C/N(キャリア対ノイズ比)値が飽和もしくは最大となった時のレーザーパワー(Pw)と最適消去パワー(Pe)、並びに、得られたC/N値及び消去比をも併せて表1に示す。

【0015】

【表1】

	記録層 (膜厚1000Å)	Pw (mW)	Pe (mW)	C/N (dB)	消去比 (-dB)
実施例1	(AgSbTe ₂)(In _{1.1} Sb _{0.9} Te)	9	7	55	55
比較例1	(AgSbTe ₂)	9	7	45	10
比較例2	(In _{1.1} Sb _{0.9} Te)	15	10	50	35

続いて、オーバーライト特性を評価した。方法は2つの書き込み周波数f₁=4MHz、f₂=5MHzで交互にオーバーライトを実施した。また、オーバーライト時の書き込みパワー(Pw)及び消去パワー(Pe)はディスク7に※30

※によって最適な値を選択した。その他の条件は書き込みテスト時と同様にした。表2にその結果を示す。

【0016】

【表2】

	Pw/Pe (mW)	初 期		10 ⁴ 回繰返し後	
		C/N(dB)	消去比(-dB)	C/N(dB)	消去比(-dB)
実施例1	9/5	52	52	50	49
比較例1	9/5	40	8	40	8
比較例2	16/8	47	30	45	25

【0017】また、オーバーライトした記録層の記録部、消去部のそれぞれに電子線回折を行ったところ、記録部についてはアモルファス特有のブロードなリングパターンが観察された。これに対して消去部については記録部と似たリングパターンに加え、明確な回折斑点が見られた。この回折斑点はAgSbTe₂の面間隔と一致しており、消去時にAgSbTe₂が相分離していることが確認された。また記録部のリング径と消去部のリング径とは異なっており、違ったアモルファス状態になっ

ていることがわかる。したがって、実施例1のディスクでは本発明の特徴である

アモルファス \longleftrightarrow AgSbTe₂+アモルファス
(Ag-In-Te-Sb) (In-Te-Sb)

なる相分離が記録 \longleftrightarrow 消去でおこっていることがわかる。

【0018】

【発明の効果】実施例の記載からも明らかなように、本発明は相変化型光記録媒体として優れた性能を有し、特

(5)

特開平4-267192

7

にオーバーライト時の消去比が飛躍的に向上しており、

8

更に、記録感度の点で高感度化が達成される。